

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336171

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl. C08G 83/00

C08G 73/04

C08G 85/00

C08J 5/18

H01L 31/04

// H01M 14/00

(21)Application number : 11-146436 (71)Applicant : MITSUBISHI
CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 26.05.1999 (72)Inventor : ITAGAKI HIROAKI
KAWA MANABU

(54) HYPERBRANCHED POLYMER HAVING HOLE CONDUCTIVITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject hyperbranched polymer having a hole conductive structure at the molecular ends, not containing π electron conjugated system containing carbonyl group and benzene ring in the molecule center structure and useful as a material isotropically having conductive pathway of hole and having extremely high hole-conductive efficiency.

SOLUTION: This hyperbranched polymer has a hole conductive structure at the molecular ends and does not contain π electron conjugated system in molecular center structure. The polymer is preferably dendrimer and preferably has polypropyleneimine structure. The polymer is obtained by reacting, e.g. polypropyleneiminedendrimer with a hole conductive structural unit such as ethyl 4-(N,N-diethylamino)benzoate. The polymer is useful for photoelectric devices.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336171

(P 2 0 0 0 - 3 3 6 1 7 1 A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000. 12. 5)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|-------------------------------------|------|------------|------------|
| C08G 83/00 | | C08G 83/00 | 4F071 |
| 73/04 | | 73/04 | 4J031 |
| 85/00 | | 85/00 | 4J043 |
| C08J 5/18 | CEZ | C08J 5/18 | 5F051 |
| H01L 31/04 | | H01M 14/00 | P 5H032 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-146436

(22) 出願日 平成11年5月26日 (1999. 5. 26)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 板垣 弘昭

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 加和 学

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホール伝導性を有する超分岐高分子

(57) 【要約】

【課題】 電荷発生物質により生成したホールを極めて高い効率で伝導し、ホール伝導を必要とするデバイス用途、例えば太陽電池や電子写真等の光電変換デバイスの材料として応用可能な新規材料を提供する。

【解決手段】 分岐末端にホール（正孔）伝導性構造を有し、カルボニル基とベンゼン環とを含む π 電子共役系を分子中心構造に含まない超分岐高分子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分岐末端にホール（正孔）伝導性構造を有し、カルボニル基とベンゼン環とを含む π 電子共役系を分子中心構造に含まない超分岐高分子。

【請求項2】 ホール伝導性構造が芳香環に結合した窒素原子を有するものである請求項1に記載の超分岐高分子。

【請求項3】 超分岐高分子が dendrimer である請求項1又は2に記載の超分岐高分子。

【請求項4】 超分岐高分子がポリプロピレンイミン構造を有するものである請求項1～3に記載の超分岐高分子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の超分岐高分子を含有するシート状成形体。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の超分岐高分子を含有するホール伝導部を有する光電変換デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ホール（正孔）伝導性を有する超分岐高分子とその応用に関する。本発明の超分岐高分子は、電荷発生物質により生成したホールを極めて高い効率で伝導するので、ホール伝導を必要とするデバイス用途、例えば太陽電池や電子写真等の光電変換デバイスの材料として用いられる。

【0002】

【従来の技術】 荷電粒子、例えばリチウム陽イオンが、分子レベルで設計された伝導経路を通じて効率良く移動することは、例えば、R. Spryら；J. Polym. Sci. (B), 35巻, 2925頁（1997）において、剛直な高分子鎖の側鎖としてスルホン酸リチウム塩を結合して配列した系で報告されている。これは有効な概念であるが、高い電荷伝導性にかかる剛直な分子鎖の配向方向に限られるという限界も同時に報告されている。

【0003】 等方的に高い電荷伝導性を達成する試みとして、例えば、R. G. Duanら；J. Am. Chem. Soc., 117巻, 10783頁（1995）、及びL. L. Millerら；J. Am. Chem. Soc., 119巻, 1005頁（1997）には、4級ピリジニウム塩を結合した1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド残基を分岐末端に有するポリアミドアミン dendrimer が、等方的な電子伝導性を有し、この導電性は該分岐末端構造の空間的な重なり合いによる π 電子相互作用によることが示されている。また、D. B. Cairnsら；Polym. Prepr. (American Chemical Society), 39巻1号, 60頁（1998）には、粒子径が0.1 μ m程度のポリスチレンラテックス表面に導電性を有するポリピロールを固定した場合、わずか5.1

重量%のポリピロールの使用でこのラテックス粒子のバルクの導電性が2 S/cmという高い値を示すことが報告されており、この高導電性は該ラテックス粒子表面が電子伝導経路となっていることによるものと推定している。かような超微粒子表面を電荷伝導経路とする考えは、リチウム陽イオンについて、F. Croceら；Nature, 394巻, 456頁（1998）において、シリカやチタニア等の金属酸化物の超微粒子表面の利用が示唆されている。

【0004】 一方、電荷としてホール（正孔）が移動する現象は、太陽電池や電子式写真機等の光電変換デバイスの原理として応用されている。従来、正電荷を安定化する化学構造を有する物質、例えばトリフェニルアミン誘導体等の低分子量化合物をバインダー高分子に分散したような材料がホール伝導材料として利用されてきた。また、かかる化学構造を高分子鎖に結合する試みもある。また、M. Gratzel (aはウムラウト付き)ら；Nature, 395巻, 583頁（1998）には、アモルファス状のスピロ炭素を有する有機化合物（2, 2', 7, 7'-tetrakis (N, N-dip-methoxyphenyl-amine) 9, 9'-spirobifluorene）を太陽電池のホール伝導物質として用いるとフォトンが高い効率で電流に変換できることが報告されている。

【0005】 近年、dendrimer 分子の持つエネルギーが中心部分に集まる効果が注目され検討されている。例えば、M. E. Thompsonら；Polym. Mater. Sci. Eng. 80巻, 238頁（1999）には、dendrimer の分岐末端に結合されたホール輸送構造がその吸収帯波長を有する光により励起されると、該ホール輸送構造の受けた励起エネルギーが dendrimer 分子中心に配置された染料 (dye trap) 分子部分に完全に移動することが報告されている。しかし、いずれの場合もホールの伝導経路を制御すべく設計した材料技術とは言えず、更に高いホール伝導性を有する材料の開発が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記実情に鑑みて為されたものであり、その目的は、ホールの伝導経路を等方的に有する極めて高いホール伝導効率を有する材料を提供すること、及びこれを利用した光電変換デバイスを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、球状分子表面をホール伝導経路とするという新しい技術思想に基づき、分子レベルで制御された球状構造を実現する dendrimer に代表される超分岐高分子の化学とその利用について鋭意系統的な検討を行った結果、超分岐高分子の分岐末端及び分子中心を特定構造とすることにより、高いホール伝導性を有する材料となりうることに知見し、

本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は、分岐末端にホール（正孔）伝導性構造を有し、カルボニル基とベンゼン環とを含む π 電子共役系を分子中心構造に含まない超分岐高分子、該超分岐高分子を含有するシート状成形体、及び該超分岐高分子を含有するホール伝導部を有する光電変換デバイスの3点に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明につき更に詳細に説明する。

【超分岐高分子とデンドリマー】本発明における超分岐高分子とは、任意形状の樹枝状の分岐構造を持つ超分岐構造単位を最低1つ有する高分子である。ここでいう

「超分岐構造」とは、G. R. Newkomeら; "Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspective"; VCH Verlagsgesellschaft mbH社刊 (Weinheim, Germany, 1996)、C. J. Hawkerら; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990年, 1010頁、D. A. Tomaliaら; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29巻, 138頁 (1990)、C. J. Hawkerら; J. Am. Chem. Soc., 112巻, 7638頁 (1990)、J. M. J. Frechet; Science, 263巻, 1710頁 (1994)、あるいは柿本雅明; 化学, 50巻, 608頁 (1995) 等の文献に詳述されているデンドリマー構造に代表される概念である。

【0009】図1に模式的に示すように、1つの超分岐構造単位は1つのフォーカルポイント (Focal point、焦点) を有する。ここでフォーカルポイントとは、超分岐構造の中心点、あるいは樹枝状分岐の開始点、より厳密には樹枝状構造の任意の分岐末端から分岐の収束方向に分子鎖を逆行した場合の最後の分岐点を意味する。本発明における超分岐高分子においては、分岐点の数に制限はなく、フォーカルポイントのみを分岐点とした構造も含む。また、図2に模式的に示すごとく、複数の該超分岐構造単位のフォーカルポイントが多官能性分子に結合して、該多官能性分子残基を分子中心構造として取り囲む形をなした分子も、本発明の超分岐高分子に該当する。図2は、分子中心構造が3官能性分子残基であり、これが3つの超分岐構造単位をそれらのフォーカルポイントで結合した場合の模式図である。かかる複数の超分岐構造単位は、互いに異なっても差し支えない。

【0010】なお、本発明で言う分子中心構造とは、任意数のフォーカルポイントと結合し、該フォーカルポイント以降の超分岐構造を除いた部分構造、換言すれば、本発明の超分岐高分子の分子中心に位置し、任意の超分岐構造単位の繰り返し単位 (又は単量体単位) を含まな

い部分構造を意味する。かかる分子中心構造としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等のジオール類の残基、ビスフェノールAや4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等のビスフェノール類の残基、マロン酸、コハク酸、グルタル酸等のジカルボン酸類の残基、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノ-n-プロパン、1, 4-ジアミノ-n-ブタン等の α , ω -ジアミノ-n-アルカン類の残基等の2官能性分子の残基、グリセリン等のトリオール類の残基、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン等のトリスフェノール類の残基、ニトリロ3酢酸等のトリカルボン酸類の残基、トリ (2-アミノエチル) アミン等の3つのアミノ基を有する化合物の残基等の3官能性分子の残基、ペンタエリスリトール等のテトラオール類の残基等の4官能性分子の残基、2-アミノエタノール、チオ酢酸、グリシジルメタクリレート、エピクロロヒドリン、 α -アミノ酸類等の複数種の官能基を持つ2官能性分子の残基、リンゴ酸、チオリンゴ酸、クエン酸、ジエタノールアミン、3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコール等の複数種の官能基を持つ3官能性分子の残基、トリス (2-ヒドロキシメチル) アミノメタン等の複数種の官能基を持つ4官能性分子の残基等が挙げられ、中でも1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノ-n-プロパン等の2官能性分子の残基、トリ (2-アミノエチル) アミン等の3官能性分子の残基等が好適に用いられる。

【0011】超分岐高分子、特にデンドリマーと総称される完全に規則的な分岐構造を有するもの (図1参照) は、分子量の増大と共に分岐末端が急速に込み合ってくるために、球状高分子となることが知られている。その分子直径は0.001 μ m~0.02 μ m程度の範囲に通常入るが、本発明の超分岐高分子の場合、この値は好ましくは0.001~0.015 μ m、更に好ましくは0.002~0.01 μ m、最も好ましくは0.002~0.008 μ m程度となる。なお、かかる分子直径は、光散乱法や透過型電子顕微鏡により観測される。

【0012】デンドリマーは、単位分子量当たり最も効率的な分岐密度を達成できるので、本発明の超分岐高分子の構造として最も好ましい。デンドリマーは原理的にその分子量をほぼ完全に制御できるが、本発明が採用する分子量は、通常300~50000、より好ましくは500~30000、更に好ましくは700~20000、最も好ましくは1000~10000程度の範囲である。

【0013】【超分岐高分子の化学構造】本発明の超分岐高分子の構造には、後述する分岐末端のホール伝導性を著しく阻害しない限りにおいて特に制限はないが、本発明では該超分岐高分子の分岐末端 (分子表面) でホール伝導を起こさせることを目的としていることから、表面から内部へのエネルギー移動等の相互作用は極力少な

いのが望ましい。従って、前記したM. E. Thompsonら著の文献に記載されているデンドリマーのように、分子中心構造としてdye trapとなる染料分子残基を有する構造は非常に好ましくない。即ち、一般的に、超分岐高分子が、カルボニル基とベンゼン環とを含む π 電子共役系を分子中心構造中に有すると、該分子中心構造が前記のdye trap同様の効果を持つ場合があるので好ましくない。

【0014】かかるカルボニル基とベンゼン環とを含む π 電子共役系の具体構造としては、例えば、前記したM. E. Thompsonら著の文献に記載されているクマリン残基やアントラキノン残基の他、アセトフェノン残基、ベンゾフェノン残基、9-フルオレノン残基、アントロン残基、ベンズアントロン残基、アセナフテンキノン残基、1,4-ナフトキノン残基、フェナントレン-9,10-キノン残基、チオインドキシル残基、キサントン残基、インジゴ残基、チオインジゴ残基、ヘミチオインジゴ残基等の共役ケトン類の残基、フタリド等の共役エステル類の残基等が例示される。

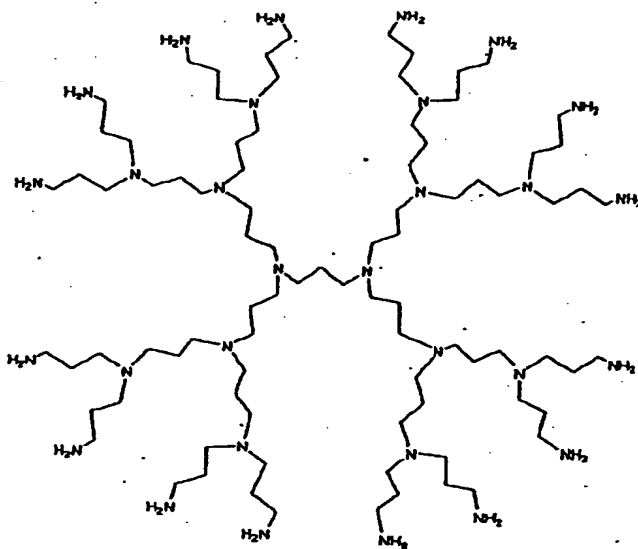
【0015】本発明に使用可能な超分岐高分子の構造例としては、前記のG. R. Newkomeら著の成書に記載の諸構造、例えば、E. Buhleierら; *Synthesis*, 1978年, 155頁、あるいはE. M. M. de Brabander-van den Bergら; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32巻, 1308頁(1993)に報告されているポリプロピレンイミン構造、前記のC. J. Hawkerら著の2文献に報告されているポリベンジルエ

ーテル構造、C. J. Hawkerら; *J. Am. Chem. Soc.*, 113巻, 4583頁(1991)に報告されている芳香族ポリエステル構造、E. Malmstromら; *Macromolecules*, 28巻, 1698頁(1995)に報告されているポリ

[2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸]構造、A. Morikawaら; *Polymer J.*, 24巻, 573頁(1992)に報告されているポリシロキサン構造、J. Rooversら; *Polym. Preprints*, 33巻, 182頁(1992)に報告されているポリカルボシラン構造、G. R. Newkomeら; *J. Org. Chem.*, 50巻, 2003頁(1985)に報告されているポリエーテルアミド構造、前記のD. A. Tomaliaら著の文献に報告されているポリアミドアミン構造、あるいはM. Jayaramanら; *J. Am. Chem. Soc.*, 120巻, 12996頁(1998)に報告されている脂肪族ポリエーテル構造等が挙げられ、合成のしやすさと安定性から前記ポリプロピレンイミン構造、前記ポリアミドアミン構造、前記脂肪族ポリエーテル構造、前記ポリベンジルエーテル構造、前記芳香族ポリエステル構造等が好ましく、正電荷を共鳴安定化する芳香環を含まない構造として前記ポリプロピレンイミン構造、前記ポリアミドアミン構造、および前記脂肪族ポリエーテル構造が更に好ましく、下記式(1)のポリプロピレンイミン構造は最も好ましい。

【0016】

【化1】



式(1)

【0017】式(1)においては、便宜的に第2世代デンドリマーの構造を示しているが、本発明で用いる超分岐高分子は超分岐構造を有する限りにおいてその分岐構造に制限はないので、完全に制御されたデンドリマーでなくても差し支えなく、デンドリマーである場合でもそ

の世代数に制限はない。なお、デンドリマーの世代とは、図3に示すように規則分岐の次数を意味する術語である。デンドリマーの世代数として、通常1~10、末端基の密集性と合成の容易性から好ましくは2~8、更に好ましくは3~7、最も好ましくは3~5とする。

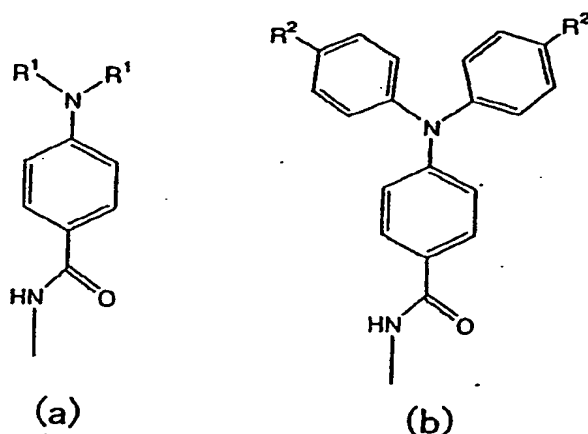
【0018】【分岐末端のホール伝導性構造】本発明の超分岐高分子は、その分岐末端にホール（正孔）伝導性構造を有する。ここでホール伝導性構造とは、該構造に正電荷が加えられた場合にこれを共鳴安定化可能な構造である。具体的には、芳香環に結合した窒素原子を有する構造、例えば、4-（N，N-ジメチルアミノ）フェニル基、4-（N，N-ジエチルアミノ）フェニル基、4-（N，N-ジイソプロピルアミノ）フェニル基、4-（N，N-ジブチルアミノ）フェニル基、4-（N，N-ジベンジルアミノ）フェニル基等のジアルキルフェニルアミン残基を有する構造、4-（N，N-ジフェニルアミノ）フェニル基、4-（N，N-ビス（4-メトキシフェニル）アミノ）フェニル基等のトリフェニルアミン残基を有する構造、あるいはN-アルキルカルバゾール残基、フェナントレン残基、オキサゾール残基、オキサジアゾール残基、イミダゾール残基、フェニルヒド

ラゾン残基等が好ましい例として挙げられる。

【0019】これらのホール伝導性構造が超分岐高分子の分岐末端に結合する結合様式に特に制限はなく、例えば、炭素-炭素結合、炭素-窒素結合、アミド結合、エーテル結合、エステル結合等が可能であり、中でもアミド結合は特に好ましい。従って、本発明の超分岐高分子が分岐末端に有するホール伝導性構造の具体的な好ましい構造式として、下記式（2）で表されるアミド結合された各構造が挙げられる。但し式（2）の構造式（a）においてR¹はメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、及びベンジル基のいずれかを、構造式（b）においてR²はメチル基又はメトキシ基を、それぞれ表す。

【0020】

【化2】



式(2)

【0021】【シート状成形体】本発明の超分岐高分子は、これを含有するシート状成形体とした場合に優れたホール伝導性シート材料として特に好適に用いられる。本発明のシート状成形体は、公知の製造方法、例えば、射出成形、押し出し成形、加熱プレス成形、射出圧縮成型等の熱可塑性成形方法、基材上への塗布及び乾燥するような湿式法、例えばスピンコーティング法、ディップコーティング法、ウェットティングフィルム法、スプレーコーティング法等により製造される。

【0022】本発明のシート状成形体の厚み、大きさ、形状、面の性質（例えば平面、球面、曲面、凹面、凸面、多孔質の面、平滑性、あるいは厚さの分布等の属性）には特に制限はないが、例えば厚みは、通常0.01～5000μm、好ましくは0.05～3000μm、更に好ましくは0.08～2000μm、最も好ましくは0.1～1000μm程度とする。なお、必要に応じて、表面保護層、反射層、特定波長領域をカットするフィルター層、遮光層等を任意の数だけ積層しても差し支えない。

【0023】本発明のシート状成形体は、本発明の超分

岐高分子自身で成形されていても良く、あるいは該超分岐高分子を適当な樹脂マトリクスに分散した組成物を使用して成形されていても差し支えない。かかる組成物として本発明の超分岐高分子を使用する場合、その配合量は、通常20～100重量%、好ましくは40～100重量%、更に好ましくは50～100重量%、最も好ましくは60～100重量%である。また、かかる組成物を製造する方法には特に制限はなく、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、1，4-ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、トルエン、クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等の溶剤中での溶液混合、あるいは単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダー、ロールミキサー等による熔融混合等の汎用的手段が可能である。

【0024】前記の樹脂マトリクスとなる材料には本発明の効果を著しく損なわない限りにおいて特に制限はないが、例えば、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェノールA）を原料とするポリカーボネート、2，2-ビス（3-メチル-4-ヒド

ロキシフェニル) プロパン (通称ビスフェノールC) を原料とするポリカーボネート、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン (通称ビスフェノールP) を原料とするポリカーボネート、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (通称ビスフェノールZ) を原料とするポリカーボネート、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタンを原料とするポリカーボネート等の芳香族ポリカーボネート樹脂、ビスフェノールA等のビスフェノール類とテレフタル酸やイソフタル酸の重縮合物であるポリアリレート樹脂、ポリメチルメタクリレートやポリエチルアクリレート等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリビニルトルエン類、ポリ α -メチルスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等のスチレン系樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノキシ樹脂、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂である。これらのうち、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (通称ビスフェノールA) を原料とするポリカーボネート、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン (通称ビスフェノールC) を原料とするポリカーボネート、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (通称ビスフェノールZ) を原料とするポリカーボネート、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタンを原料とするポリカーボネート等の芳香族ポリカーボネート樹脂や、ビスフェノールAとテレフタル酸やイソフタル酸の重縮合物であるポリアリレート樹脂が特に好適である。

【0025】かかる組成物中における本発明の超分岐高分子の分散状態には、後述する光電変換デバイスに使用される照射光 (通常、紫外～赤外の波長を有する) が透過する限りにおいて特に制限はないが、透過型電子顕微鏡で観察される該超分岐高分子の相分離ドメインの平均直径として、通常0.5 μ m以下、好ましくは0.3 μ m以下、更に好ましくは0.2 μ m以下、最も好ましくは0.1 μ m以下とし、この数値は可能な限り小さいほど好ましい。

【0026】本発明のシート状成形体には、その効果を著しく阻害しない限りにおいて、任意の添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、あるいは光安定剤等の各種安定剤、ガラス繊維、ガラスビーズ、マイカ、タルク、カオリン、粘土鉱物、炭素繊維、カーボンブラック、黒鉛、金属繊維、金属粉等の各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、可塑剤、顔料や染料、ゴムやエラストマー類、熱可塑性樹脂等を混合しても差し支えない。

【0027】【光電変換デバイス】本発明の超分岐高分子は、これを含有するホール伝導部を有する光電変換デバイスとして利用される。本発明の提供するかかる光電変換デバイスは、図4に示すように、電荷発生部、ホール伝導部、電子伝導部の3つの構成要素を必ず有するものであり、具体的には、太陽電池や電子写真機等が挙げられる。

【0028】(1) 電荷発生部・・・光照射により電荷分離 (負電荷を有する電子と正電荷を有するホールを生成する現象) を起こす電荷発生物質、例えば、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料類、スチルスチルベン骨格を有するアゾ顔料類、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料類、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料類、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料類、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料類、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料類、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料類、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料類、カルバゾール骨格を有するトリスアゾ顔料類等のアゾ顔料類、あるいは、フタロシアニン系顔料類、インジゴ系顔料類、ペリレン系顔料類等を含有し、必要に応じポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン類、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド等のバインダー樹脂を併用する。これらは、適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン (THF)、1, 4-ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ジクロロエタン等の分散液としてスプレーコート、ビードコート、あるいはディップコート等の塗布成形方法により、通常膜状に成形される。その膜厚は、通常0.01～100 μ m程度とし、好ましくは0.1～80 μ m程度、更に好ましくは0.5～70 μ m程度、最も好ましくは1～70 μ m程度とする。

【0029】本発明の光電変換デバイスを太陽電池として設計する場合、好適な電荷発生物質としてRu, Fe, Ce等の遷移金属元素の錯体が挙げられる。中でもRu錯体が好ましく、特に2価のRu錯体が好ましい。配位子としては、2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジイソプロピル-2, 2'-ビピリジル、2, 2':6, 2''-テルピリジン、ジエチル-2, 2':6, 2''-テルピリジン-4-ホスホネート、3-(ピロール-1-イルメチル) ピリジン、ピリジン等のピリジン環等の含窒素芳香環を有する配位子、SC₆N⁻やCN⁻等の配位性陰イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物陰イオン、水、メタノール、エタノール等の水酸基を有する化合物等が挙げられる。具体的な遷移金属錯体はこれら配位子

を任意に組み合わせた構造であるが、2, 2'-ビビリジルあるいはその誘導体を少なくとも1つを含むのが望ましい。具体的には、Ru(4, 4'-ジカルボキシル-2, 2'-ビビリジル); (SCN)₂; Ru(4, 4'-ジカルボキシル-2, 2'-ビビリジル); (CN)₂; Ru(4, 4'-ジカルボキシル-2, 2'-ビビリジル); Cl₂; 等が挙げられる。

【0030】(2) ホール伝導部・・・前記した本発明の超分岐高分子を含有するシート状成形体が用いられる。

(3) 電子伝導部・・・前記の電荷発生部に接するアルミニウム、銅、鉄、ニッケル等の任意の金属のシートあるいはパイプ等の導電性基材が用いられ、中でもアルミニウムが好適である。なお、導電性基材の表面に該金属の酸化物(水和していても良い)の層、あるいはポリアミド等の適当な下引き層を形成すると良好な性能を発揮する場合がある。

【0031】

【実施例】以下に、実施例により本発明の具体的な態様を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、試薬はAldrich社より供給されるものを使用した。

【0032】【測定方法】

<FT-IR>日本分光工業社製FT/IR-8000型FT-IR、KBr結晶上にサンプル溶液のキャストフィルムを作成して測定。

<NMR>日本電子社製JNM-EX270型FT-NMR(¹H: 270MHz, ¹³C: 67.8MHz)。溶媒: CDCl₃。

【0033】<ホール伝導性構造単位の合成>

(1) 4-(N, N-ジエチルアミノ)安息香酸エチルの合成

4-ジエチルアミノ安息香酸(100重量部)を大過剰量の無水エタノールに溶解し、硫酸(1重量部)を加えて加熱還流した。数回にわたり時々エタノールを留去して生成する水を共沸除去して、エチルエステルの生成を促進した。濃縮後酢酸エチルに溶解し、水洗、重曹水洗、水洗、硫酸ナトリウムによる乾燥を行った後、濾過、濃縮して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製して目的物を得た。構造は、FT-IRスペクトルでエステル基に由来する吸収帯を観測したこと、¹H-NMRスペクトルにて、エトキシ基、ジエチルアミノ基、ベンゼン環に由来するプロトンのシグナルがそれぞれ所定の積分値で観測されたことから確認した。

【0034】(2) 4-(1, 8-ナフタリイミジ)安息香酸メチルの合成

4-アミノ安息香酸メチル(1当量)を乾燥したN, N-ジメチルホルムアミドに溶解し、攪拌しながら1, 8-ナフタリクアンハイドライド(1当量)を少しずつ

加えた。これを減圧下100℃で加熱して生成する水を留去してイミドの生成を促進した。濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製して目的物を得た。構造は、FT-IRスペクトルでエステル基とイミド基に由来するカルボニル基の吸収帯をそれぞれ観測したこと、

¹H-NMRスペクトルにて、メトキシ基、芳香環に由来するプロトンのシグナルがそれぞれ所定の積分値で観測されたことから確認した。

【0035】<実施例1: ホール伝導性 dendrimer とシート状成形体> 64個の分岐末端アミノ基を有するポリプロピレンイミン dendrimer (Aldrich社カタログにてDAB-Am-64と記載; 1当量)、及び前記で合成した4-(N, N-ジエチルアミノ)安息香酸エチル(80当量)をN, N-ジメチルホルムアミドに溶解し、減圧下60℃で加熱攪拌しながら生成するエタノールを留去した。濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製して、該 dendrimer の分岐末端アミノ基が相当する4-ジエチルアミノ安息香酸のアミドに変換された化合物を得た。構造は、FT-IRスペクトルで原料のエチルエステルに由来するカルボニル基の吸収帯の消失とアミド基に由来するカルボニル基の吸収帯の出現を観測したこと、¹H-NMRスペクトルにて、ジエチルアミノ基、ベンゼン環、および該 dendrimer に由来するプロトンのシグナルがそれぞれ所定の積分値で観測されたことから確認した。この物質は、テトラヒドロフラン溶液からの湿式塗布によりシート状成形体を与え、これは高いホール伝導性を有する。

【0036】<実施例2: ホール伝導性 dendrimer とシート状成形体> 実施例1で、4-ジエチルアミノ安息香酸エチルの代わりに前記で合成した4-(1, 8-ナフタリイミジ)安息香酸メチル(80当量)を用いて同様の反応と精製操作を行い、該 dendrimer の分岐末端アミノ基が相当する4-(1, 8-ナフタリイミジ)安息香酸のアミドに変換された化合物を得た。構造は、FT-IRスペクトルで原料のメチルエステルに由来するカルボニル基の吸収帯の消失を観測したこと、¹H-NMRスペクトルにて、芳香環、および該 dendrimer に由来するプロトンのシグナルがそれぞれ所定の積分値で観測されたこと、及び¹³C-NMRスペクトルにて、アミド結合とイミド結合に由来するカルボニル炭素のシグナルがそれぞれ観測されたことから確認した。この物質は、テトラヒドロフラン溶液からの湿式塗布によりシート状成形体を与え、これは高いホール伝導性を有する。

【0037】<実施例3: 組成物とシート状成形体> 実施例2で合成した4-(1, 8-ナフタリイミジ)安息香酸のアミドを分岐末端に有するポリプロピレンイミン dendrimer (80重量部)を20重量部のビスフェノールAポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック社製、ノバレックス7022PJ; ノバ

レックスは登録商標) とテトラヒドロフラン中で溶液混合し、ここに電荷発生層を設けたアルミニウム管を浸漬して引き上げながら乾燥するディップコーティング法により、該アルミニウム管上に該 dendrimer とポリカーボネート樹脂の組成物をシート状に成形した。かかるシート状成形体は高いホール伝導性を有するので、これを表面に成形した該アルミニウム管は、電子写真の感光体として利用される。

【0038】

【発明の効果】本発明の超分岐高分子は非常に高いホール伝導効率を有する。また、該超分岐高分子は実施例1及び2に示すように良好なシート状成形体を与え、実施例3に示すように例えば芳香族ポリカーボネート樹脂等

との組成物のシート状成形体とすることも可能である。これらのシート状成形体は高いホール伝導性を有するので、かかるシート状成形体をホール伝導部として有する光電変換デバイスとして応用される。

【図面の簡単な説明】

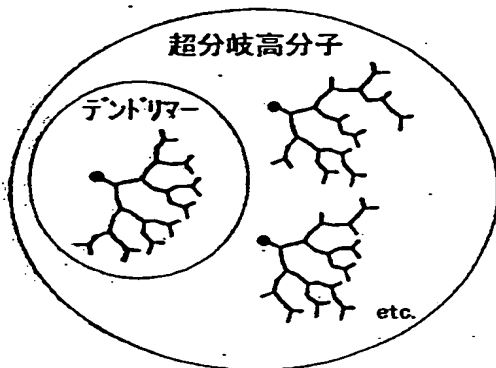
【図1】 dendrimer は分岐構造が完全に規則的に制御された超分岐高分子の特殊な概念であり、超分岐高分子の概念に包含されることを示す模式図である。

【図2】 中心構造をなす多官能性分子が複数の超分岐高分子をそれらのフォーカルポイントで結合した超分岐高分子の模式図である。

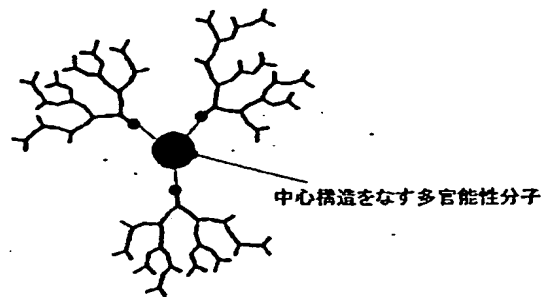
【図3】 dendrimer の「世代」の説明図である。

【図4】 光電変換デバイスの構成を示す模式図である。

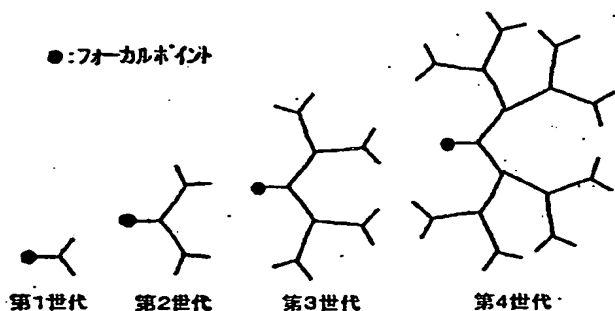
【図1】



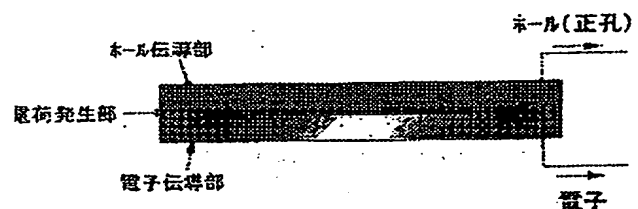
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

// H 0 1 M 14/00

H 0 1 L 31/04

D

Fターム(参考) 4F071 AA59 AH12 BB03 BB05 BB06
BC01
4J031 BB01 BB02 BB03 BB05 BC19
BD23 CA06 CD12 CD13
4J043 PA13 PB07 PB23 QB24 YB06
YB24 ZA41 ZA51 ZB21 ZB24
5F051 AA11 BA05
5H032 AA06 EE04